

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-246264

(P2001-246264A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 35/02	Z A B	B 0 1 J 35/02	Z A B J 4 D 0 3 7
B 0 1 D 53/86		21/06	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 21/06		C 0 2 F 1/32	4 G 0 6 9
C 0 2 F 1/32		B 0 1 D 53/36	J
			G
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-63176(P2000-63176)

(22) 出願日 平成12年3月8日 (2000.3.8)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 野島 繁

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 西澤 和樹

神奈川県横浜市中区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社横浜研究所内

(74) 代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 都市ゴミ焼却炉等から排出される排ガス、排水中のダイオキシン等の有害ハロゲン化物を分解除去する、光触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 光触媒は、 TiO_2 微粒子に Pt、Pd、Ru、Ir、Ru の貴金属、Fe、Ni、Co、Cu、V、Mn のいずれか1種の遷移金属を添加してなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiO_2 微粒子に遷移金属を添加してなることを特徴とする光触媒。

【請求項2】 請求項1において、
遷移金属がPt, Pd, Ru, Ir, Rhの貴金属、Fe, Ni, Co, Cu, V, Mnのいずれか一種であることを特徴とする光触媒。

【請求項3】 請求項2において、
遷移金属がPt, Pd, Ru, Ir, Rhの貴金属の場合には、0.001~10%であり、その他のFe, Ni, Co, Cu, V, Mnの遷移金属の場合には、0.01~30%であることを特徴とする光触媒。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか一項において、
Si, Al, Zr, P及びBの有機金属化合物の少なくとも一種を添加することを特徴とする光触媒。

【請求項5】 排ガス又は水溶液中の有害物質を請求項1乃至4の光触媒に接触させ、有害物質を分解処理することを特徴とする有害物質の分解方法。

【請求項6】 請求項5において、
光触媒の分解にオゾンを追加することを特徴とする有害物質の分解方法。

【請求項7】 請求項5において、
上記有害物質がダイオキシン類、ポリハロゲン化ビフェニル類、ハロゲン化ベンゼン類、ハロゲン化フェノール類及びハロゲン化トルエン類から選ばれる少なくとも一種のハロゲン化芳香族化合物並びに高縮合度芳香族炭化水素、環境ホルモンであることを特徴とする有害物質の分解方法。

【請求項8】 請求項7において、
上記ダイオキシン類が、ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン類(PCDFs)、ポリ臭化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PBDDs)、ポリ臭化ジベンゾフラン類(PBDFs)、ポリ弗化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PFDDs)、ポリ弗化ジベンゾフラン類(PFDFs)、ポリ沃素化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PIDDs)、ポリ沃素化ジベンゾフラン類(PIDFs)であることを特徴とする有害物質の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒及び該光触媒を用いた有害物質の分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】例えば都市ゴミ焼却炉、産業廃棄物焼却炉、汚泥焼却炉等の各種焼却炉から排出される排ガス又は排水中には、窒素酸化物の他、ダイオキシン類やPCB類に代表される有害なハロゲン化芳香族化合物、高縮合度芳香族炭化水素、環境ホルモン等の有害物質が含有される場合があり、人

体や動植物に被害をもたらす、自然環境を破壊するものとして、深刻な社会問題化している。

【0003】光触媒は紫外光等の光を利用して吸着した種々の炭化水素を酸化分解できるため、エネルギーを外部から与える必要がなく、地球に優しい環境保護手段の一つである。特に近年ダイオキシン類等の環境ホルモン物質の放散抑制が叫ばれており、光触媒等の利用により無害化する手法が種々検討されている。

【0004】しかしながら、現状の光触媒として一般に利用されているアナターゼ型の TiO_2 はその粒径が200Å以上と大きいので、量子サイズ効果を有する粒径レベルまでに到達していない。このため、 TiO_2 を微粒化して量子サイズ効果を発現させ、触媒活性を向上させることの試みがなされているが、単に微粒化しただけでは、 TiO_2 が再凝集して粗大化するという問題がある。この結果、微細化しても再凝集等により粗大化せず、触媒活性効果を有効に発現させることができる光触媒の開発が要望されている。

【0005】さらに、紫外光を光触媒が吸収し、水が分解して生成した活性酸素とヒドロキシラジカルにより有機物等の酸化を促進するが、酸化力が不十分であるため、分解する有機物が完全に CO_2 や H_2O にまで変換できず、別の不完全な有害物質として排出される危険性もある。

【0006】本発明は、上記問題に鑑み、 TiO_2 の酸化能力を増強する光触媒及びそれを用いた有害物質の分解方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する【請求項1】の発明は、 TiO_2 微粒子に遷移金属を添加してなることを特徴とする。

【0008】【請求項2】の発明は、請求項1において、遷移金属がPt, Pd, Ru, Ir, Rhの貴金属、Fe, Ni, Co, Cu, V, Mnのいずれか一種であることを特徴とする。

【0009】【請求項3】の発明は、請求項2において、遷移金属がPt, Pd, Ru, Ir, Rhの貴金属の場合には、0.001~10%であり、その他のFe, Ni, Co, Cu, V, Mnの遷移金属の場合には、0.01~30%であることを特徴とする。

【0010】【請求項4】の発明は、請求項1乃至3のいずれか一項において、Si, Al, Zr, P及びBの有機金属化合物の少なくとも一種を添加することを特徴とする。

【0011】【請求項5】の発明は、排ガス又は水溶液中の有害物質を請求項1乃至4の光触媒に接触させ、有害物質を分解処理することを特徴とする。

【0012】【請求項6】の発明は、請求項5において、光触媒の分解にオゾンを追加することを特徴とする。

【0013】【請求項7】の発明は、請求項5において、上記有害物質がダイオキシン類、ポリハロゲン化ビフェニル類、ハロゲン化ベンゼン類、ハロゲン化フェノール類及びハロゲン化トルエン類から選ばれる少なくとも一種のハロゲン化芳香族化合物並びに高縮合度芳香族炭化水素、環境ホルモンであることを特徴とする。

【0014】【請求項8】の発明は、請求項5において、上記ダイオキシン類が、ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン類(PCDFs)、ポリ臭化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PBDDs)、ポリ臭化ジベンゾフラン類(PBDFs)、ポリ弗化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PFDDs)、ポリ弗化ジベンゾフラン類(PFDFs)、ポリ沃素化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PIDDs)、ポリ沃素化ジベンゾフラン類(PIDFs)であることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0016】本発明に係る光触媒は、 TiO_2 の周囲にPt等の酸化能を有する遷移金属を担持してなるものである。これにより、分解対象の有機化合物が完全に分解し、安定な CO_2 や H_2O へ変換できることを見いだした。添加する遷移金属は、貴金属としてはPt以外に、例えばPd, Ru, Ir, Rhを挙げることができ、また貴金属以外には、例えばFe, Ni, Co, Cu, V, Mn等を挙げることができる。

【0017】添加方法としては、微粒状の遷移金属を光触媒に担持する方法がよく、含浸方法、蒸着方法、共沈方法等を挙げることができる。また、貴金属は高価であり、微量で性能を有するので、コロイド状態において担持する方法も効果的である。

【0018】また、担持量は紫外光の TiO_2 光触媒への吸収を妨げない程度がよく、具体的には貴金属の場合には、0.001~10%程度、他の遷移金属の場合には、0.01~30%程度の範囲が好ましい。

【0019】また、光触媒として利用する物質は TiO_2 が主であるが、Tiのほかの金属として、Si, Al, Zr, P及びBの有機金属化合物の少なくとも一種を添加した複合酸化物の光触媒とすることにより、微粒化(約100Å以下)が発現する。

【0020】このように、微粒化した光触媒は量子サイズ効果により光触媒機能が増大し、有機物の酸化能力が飛躍的に増大する。

【0021】ここで、光触媒とは紫外光を利用して水からヒドロキシラジカルが形成され、このヒドロキシラジカルが高性能な酸化能力を有するため、有機化合物等を常温で酸化分解することができる。本発明により微粒化 TiO_2 は比表面積も増大するので有機物等の吸着能が増大し、量子サイズ効果が働くため、光触媒作用が飛

躍的に向上することになると共に、Pt等の酸化作用が増大するので、例えば有害物質の完全分解が可能となる。

【0022】さらに、添加する貴金属等の遷移金属は光触媒に近接して配位している方が効果が大きい。これは、光触媒の活性種として考えられるヒドロキシラジカルにより有機物の酸化反応が促進するためである。

【0023】本発明に係る光触媒の固着基材としては、紫外光を透過するガラスが好ましい。これは、光触媒への紫外光照射を効率的に行うためである。本発明の酸化力の向上した光触媒は石英ガラス基板等に固定化することにより、よりハンドリング性が向上する。

【0024】この固定化する場合の方法としては、例えばディッピング法、スプレー法、及びスピコート法等が好ましい。

【0025】上記ディッピング法は、Tiの原料としてチタンアルコキシドが好ましく、チタンアルコキシド溶液中に、ガラス等の基材を漬ける方法がある。

【0026】また、スプレー法は、微粒状の液状光触媒原料を基材に吹き付けて付着させる方法である。

【0027】スピコート法は、光触媒の膜厚を均一なさらに極力薄くするために、基材を回転させて、遠心力で余剰の光触媒原料スラリーを飛散させるものである。

【0028】上記光触媒の原料は金属アルコキシド(エチル基、メチル基、プロピル基、ブチ基等)を用いた液相状態が好ましい。

【0029】 TiO_2 原料としては、 $TiCl_4$ 溶液、 $TiSO_4$ 溶液、 $Ti(SO_4)_2$ 溶液、チタニアゾル等の溶液であつてもよい。なお、固定化する場合は、上記溶液に NH_3 溶液を添加して TiO_2 を形成させた上で、基材に担持させるようにしてもよい。

【0030】本発明による光触媒は紫外光を利用することでさらに効果が発現する。また、オゾンを追加することにより酸化能力は増加する。さらに、これらの併用によりダイオキシン類の有害物質の分解の相乗効果が発現される。

【0031】ここで、本発明の光触媒で分解処理する有害物質とは、窒素酸化物の他、ダイオキシン類やPXB(Xはハロゲンを表す。)類に代表される有害なハロゲン化芳香族化合物、高縮合度芳香族炭化水素等の有害物質をいうが、本発明の酸化触媒作用により分解できる有害物質(又は環境ホルモン)であればこれらに限定されるものではない。

【0032】本発明で分解処理する芳香族ハロゲン系化合物としては、ダイオキシン類やPCB類に代表される有害な物質(例えば環境ホルモン)であればこれらに限定されるものではない。ここで、前記ダイオキシン類とは、ポリハロゲン化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PXDDs)及びポリハロゲン化ジベンゾフラン類(PXDFs)の総称であり(Xはハロゲンを示す)、ハロゲ

ン系化合物とある種の有機ハロゲン化合物の燃焼時に微量発生するといわれる。ハロゲンの数によって一ハロゲン化合物から八ハロゲン化合物まであり、これらのうち、特に四塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン (T_4 CDD)

は、最も強い毒性を有するものとして知られている。なお、有害なハロゲン化芳香族化合物としては、ダイオキシン類の他にその前駆体となる種々の有機ハロゲン化合物 (例えば、フェノール、ベンゼン等の芳香族化合物

(例えばハロゲン化ベンゼン類、ハロゲン化フェノール及びハロゲン化トルエン等)、ハロゲン化アルキル化合物等) が含まれており、灰中から除去する必要がある。すなわち、ダイオキシン類とは塩素化ダイオキシン類のみならず、臭素化ダイオキシン類等のハロゲン化ダイオキシン類を表す。また、PXB類 (ポリハロゲン化ビフェニル類) はビフェニルにハロゲン原子が数個付加した化合物の総称であり、ハロゲンの置換数、置換位置により異性体があるが、PCB (ポリ塩化ビフェニル) の場合では、2, 6-ジクロロビフェニル、2, 2'-ジクロロビフェニル、2, 3, 5-トリクロロビフェニル等が代表的なものであり、毒性が強く、焼却した場合にはダイオキシン類が発生するおそれがあるものとして知られており、除去する必要がある。なお、PXB類には当然コプラナーPXBも含まれるのはいうまでもない。

【0033】また、高縮合度芳香族炭化水素は多核芳香族化合物の総称であり、単数又は複数のOH基を含んでもよく、発癌性物質として認められており、これらも分解除去する必要がある。

【0034】また、多くの製造工程においては、煤塵に加えて、例えばホルムアルデヒド、ベンゼン又はフェノールのような気体状有機化合物を含む排ガスが発生することもある。これらの有機化合物もまた、環境汚染物質であり、人間の健康を著しく損ねるので、これらも分解除去する必要がある。

【0035】また、本発明で処理される窒素酸化物とは、通常NO及びNO₂の他、これらの混合物をいい、NO_xとも称されている。しかし、該NO_xにはこれら以外に各種酸化数の、しかも不安定な窒素酸化物も含まれている場合が多い。従ってxは特に限定されるものではないが通常1~2の値である。雨水等で硝酸、亜硝酸等になり、またはNOは光化学スモッグの主因物質の一つであるといわれており、人体には有害な化合物である。

【0036】本発明による上記光触媒を使用することにより、上述した有害物質である窒素酸化物、ハロゲン化芳香族化合物、高縮合度芳香族炭化水素等の有害物質や気体状有機化合物を接触的に還元又は分解して無害化処理することができる。ここで、上記有害物質の内排ガス中のハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物の前駆体、PXB等のハロゲン化芳香族化合物、高縮合度芳香族炭化水素、環境ホルモンは、本発明のようにP

t等の酸化能力が高い遷移金属を担持することにより、酸化分解効果が向上し、完全に有害物質をCO₂とH₂Oとへ無害化処理がなされる。

【0037】本発明にかかるPt等の遷移金属を担持した光触媒をガラス基板等の担体に固定化した触媒装置を形成し、紫外線照射装置から紫外線を照射することにより、排水中の環境ホルモン等の有害物質を分解除去することができる。

【0038】また、本発明の光触媒は気相に液相中の有害物質の分解にとどまらず、気相中のダイオキシン類等の有害有機化合物の分解においても有効な光触媒機能を発揮することができる。

【0039】すなわち、本発明にかかる光触媒を用いることにより、例えば都市ゴミ焼却炉、産業廃棄物焼却炉、汚泥焼却炉等の各種焼却炉から排出される排ガス中の煤塵を除塵装置で除去した後、排ガス中の窒素酸化物、ハロゲン化芳香族化合物、高縮合度芳香族炭化水素、環境ホルモン等の有害物質を分解除去することができる。

【0040】また、本発明の光触媒は常温でダイオキシン類等を分解できるので、従来の酸化触媒のように処理温度を200~300℃と高温にする必要はない。よって、常温で分解するので、ダイオキシン類の前駆体の再合成によりダイオキシン類が発生せず、好ましい処理温度であるからである。

【0041】また、煙突の開口部に本発明の光触媒を備えた触媒装置を設けることにより、紫外線照射装置を別途用いることなく、太陽光により光触媒を活性化させ、排気される排ガス中の有害物質を分解除去することができる。

【0042】さらに、本発明による光触媒は直接蛍光管の表面に薄く固定化することで、該蛍光管からの光分解により、室内又はトンネル内等における揮発性ガス等の有害物質を分解除去することができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】<実施例1>

【粉末光触媒1の調整】チタニウムイソプロポキシド ($Ti(OCH_2CH(CH_3)_2)_4$) 25cc採取し、イソプロパノール25ccを一気に滴下し、400rpmで10分間室温において攪拌を行い、溶液Aを得る。また、イオン交換水100ccとイソプロパノール200ccとを混合して溶液Bを得る。また、溶液Aに溶液Bを加え、400rpmで2時間、60℃で攪拌し、加水分解により水酸化チタンを形成させたスラリー溶液Cを得る。次に、上記スラリーCを乾燥し、400℃で3時間焼成をおこなって、粉末1を得る。この粉末1に対して、塩化白金酸水溶液を含浸させ、含浸法を用いて白金にて0.5%担持させた。次に、蒸発乾燥後、450℃、3時間焼

成を行って、光触媒粉末1を得た。

【0045】[粉末光触媒2の調整] 上記光触媒1の製造において、溶液Aの調整時に、チタニウムイソプロポキシドとシランエトキシド($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を4cc追加滴下して溶液Aとした。その後、光触媒1の調整方法と同様に操作して、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 複合酸化物を得た後、さらに光触媒1と同様に塩化白金酸水溶液を含浸して光触媒粉末2を得た。

【0046】[粉末光触媒3~13の調整] 上記光触媒1の調整方法において、塩化白金酸水溶液の代わりに、硝酸パラジウム水溶液、塩化ルテニウム水溶液、塩化イリジウム水溶液、塩化ロジウム水溶液をPd, Ru, Ir, Rhを0.5%担持して光触媒1と同様な方法で調整し、光触媒粉末3~6を得た。また、光触媒1の調整方法において、塩化白金酸水溶液の代わりに、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸クロム、硝酸銅、オキシ塩酸バナジウム、硝酸マンガンを含浸させたFe, Ni, Co, Cr, Cu, V, Mnを1.5%担持させ、光触媒1と同様に操作して、光触媒粉末7~13を得た。

【0047】[粉末光触媒14~17の調整] 上記光触媒2の調整方法において、シランエトキシドの代わりにアルミニウムプロポキシド($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)、ジルコニウムプロポキシド($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)、ホウ素プロポキシド($\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)、リンプロポキシド($\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)を、各々2cc滴下して、溶液Aを調整した。その後、光触媒2と同様に操作して、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Zr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 複合酸化物、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 複合酸化物を得た。光触媒1と同様に塩化白金酸水溶液を含浸させてPtを担持させ、光触媒粉末14~17を得た。

【0048】[粉末光触媒18の調整] 上記光触媒1の調整方法において、粉末1に担持するPt源としてコロイド白金(Pt粒径: 3nm)を用いて、Ptを含浸させた。蒸発乾燥後、光触媒18を得た。

【0049】[比較触媒1, 2の調整] 上記光触媒1の調整方法において、Ptを担持しない粉末1を比較触媒1とした。また、通常のアナターゼ型 TiO_2 (石原産業製、「MC-50」商品名)を比較触媒2として、以下の活性評価試験に供した。

【0050】得られた光触媒の比表面積及びX線回折法

により求めた TiO_2 の結晶子径を下記「表1」に示す。

【0051】<活性評価試験> 上記光触媒1~10、比較触媒1, 2を用いて光触媒の活性評価を行った。試験方法はダイオキシン類の模擬物質となるジベンゾフランの液相分解試験である。原料のジベンゾフラン水溶液は以下の方法により調整した。まず、ジベンゾフラン0.06gをメタノール1ccに超音波水洗浄機で3分間分散させ、さらにジベンゾフランメタノール溶液70μLを純水250ccに溶解させた。0.5g/Lにて粉末光触媒を添加し、30℃で600rpmにて槽型反応器を攪拌した。紫外光は40WのUV出力のものを用いた。

【0052】試験装置の概略を図1に示す。図1に示すように、試験装置は、恒温水槽11内に設けられた反応容器12と該反応容器内に周囲が保護管12により保護された紫外線ランプ13と、上記恒温水槽11の温度を制御する恒温水槽制御手段14と、紫外線ランプ13を制御する紫外線ランプ制御手段15とからなり、恒温水槽11内に光触媒を含有したジベンゾフラン水溶液16を投入し、攪拌手段17を用いてスターラ17で該ジベンゾフラン水溶液16を攪拌してなるものである。

【0053】分析は照射15分後、30分後のジベンゾフラン溶液濃度を分析した。分析方法は、所定時間照射後、スラリーをサンプリングし、遠心分離器で分離した上澄み液を用いて、ガスクロマトグラフィー分析によりジベンゾフラン濃度を求めた。この結果を、下記「表1」に示す。

【0054】なお、実測の結果、初期のジベンゾフラン濃度は5.0mg/Lであり、UVのみ(光触媒なし)、光触媒のみ(UVなし)では、ほとんどジベンゾフランは分解されないことを確認している。

【0055】また、「表1」には、各時間におけるジベンゾフラン濃度(C)を初期(C_0)に対する C/C_0 にて表示した。

【0056】さらに、副生有機物を分析することにより、ジベンゾフランが分解し、他の有機物に変換して不完全酸価の度合いを以下の式で表示した。

副生率(%) = (他の有機物の副生量/分解除去したジベンゾフラン量) × 100

【0057】

【表1】

番号	光触媒の物性			ベンゼン分解率(C/C ₀) ベンゼン分解効率(%)	
	添加遷移金属 (担持量 %)	組成	比表面積 (m ² /g)	光照射 15分後	光照射 30分後
1	Pt (0.5)	TiO ₂	170	0.75(0.1)	0.55(0.1)
2	Pt (0.5)	TiO ₂ ・ SiO ₂	230	0.73(0.1)	0.53(0.1)
3	Pd (0.5)	TiO ₂	170	0.72(0.1)	0.49(0.2)
4	Ru (0.5)	TiO ₂	170	0.73(0.2)	0.54(0.1)
5	Ir (0.5)	TiO ₂	170	0.73(0.2)	0.55(0.2)
6	Rh (0.5)	TiO ₂	170	0.73(0.1)	0.52(0.2)
7	Ni (0.5)	TiO ₂	170	0.75(0.5)	0.55(0.6)
8	Fe (1.5)	TiO ₂	170	0.73(0.5)	0.53(0.4)
9	Co (1.5)	TiO ₂	170	0.71(0.4)	0.49(0.4)
10	Cr (1.5)	TiO ₂	170	0.73(0.4)	0.54(0.5)
11	Cu (1.5)	TiO ₂	170	0.73(0.4)	0.55(0.5)
12	V (1.5)	TiO ₂	170	0.73(0.4)	0.56(0.5)
13	Mn (1.5)	TiO ₂	170	0.72(0.4)	0.59(0.3)
14	Pt (0.5)	TiO ₂ ・ Al ₂ O ₃	200	0.75(0.1)	0.56(0.1)
15	Pt (0.5)	TiO ₂ ・ ZrO ₂	210	0.73(0.1)	0.54(0.1)
16	Pt (0.5)	TiO ₂ ・ B ₂ O ₃	220	0.77(0.1)	0.60(0.1)
17	Pt (0.5)	TiO ₂ ・ P ₂ O ₅	210	0.77(0.1)	0.63(0.1)
18	Pt (0.5) 204Pt担持	TiO ₂	170	0.70(0.0)	0.63(0.0)
比較1		TiO ₂	170	0.79(1.8)	0.3 (1.4)
比較2		TiO ₂	50	0.89(2.5)	0.82(2.6)

【0058】「表1」の結果より、本発明による光触媒より、有害物質の完全分解が可能となる。

は添加した遷移金属の効果により、副生有機物がほとんどない高性能な光触媒機能を発揮することを確認できた。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の「請求項1」によれば、TiO₂ 微粒子に遷移金属を添加してなるので、酸化能力が向上し、有害物質の完全分解が可能となる。この結果、ダイオキシン類等の環境ホルモンの常温での分解が可能となる。

【0060】【請求項2】の発明は、請求項1において、遷移金属がPt, Pd, Ru, Ir, Rhの貴金属、Fe, Ni, Co, Cu, V, Mnのいずれか一種であるので、酸化能力がさらに顕著となり、有害物質の完全分解が可能となる。

【0061】【請求項3】の発明は、請求項2において、遷移金属がPt, Pd, Ru, Ir, Rhの貴金属の場合には、0.001～10%であり、その他のFe, Ni, Co, Cu, V, Mnの遷移金属の場合には、0.01～30%であるので、酸化能力がさらに顕著とな

【0062】【請求項4】の発明は、請求項1乃至3のいずれか一項において、Si, Al, Zr, P及びBの有機金属化合物の少なくとも一種を添加するので、微粒子化した光触媒となり、量子効果が発現されて、有害物質の完全分解が可能となる。

【0063】【請求項5】の発明は、排ガス又は水溶液中の有害物質を請求項1乃至4の光触媒に接触させ、有害物質を分解処理するので、環境ホルモン等を分解することができる。

【0064】【請求項6】の発明は、請求項5において、光触媒の分解にオゾンを添加するので、オゾンによる酸化能力は増加し、これらの併用によりダイオキシン類の有害物質の分解の相乗効果が発現される。

【0065】【請求項5】の発明によれば、ダイオキシン類、ポリハロゲン化ビフェニル類、ハロゲン化ベンゼン類、ハロゲン化フェノール類及びハロゲン化トルエン類から選ばれる少なくとも一種のハロゲン化芳香族化合物並びに高縮合度芳香族炭化水素、環境ホルモン等の有害物質を分解処理することができる。

【0066】【請求項6】の発明によれば、ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン類(PCDFs)、ポリ臭化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PBDDs)、ポリ臭化ジベンゾフラン類(PBDFs)、ポリ弗化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PFDDs)、ポリ弗化ジベンゾフラン類(PFDFs)、ポリ沃素化ジベンゾ-p-ダイオキシン類(PIDDs)、ポリ沃素化ジベンゾフラン類(PIDFs)等のダイオキシン類を分解処理することができる。

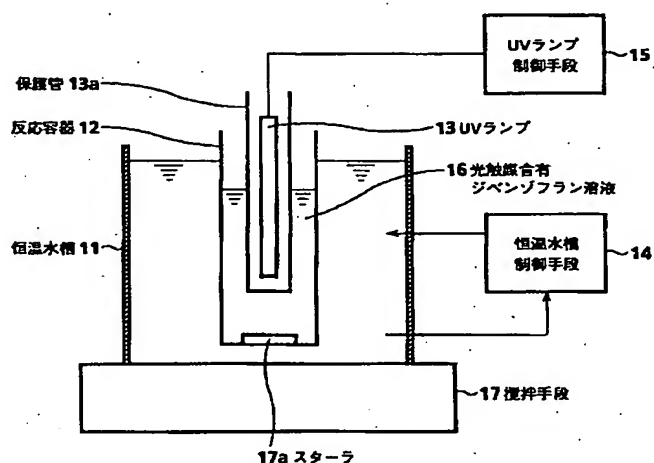
【図面の簡単な説明】

【図1】粉体光触媒試験装置の概略図である。

【符号の説明】

- 11 恒温水槽
- 12 反応容器
- 13 紫外線ランプ
- 13a 保護管
- 14 恒温水槽制御手段
- 15 紫外線ランプ制御手段
- 16 ジベンゾフラン水溶液
- 17a スターラ
- 17 攪拌手段

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D037 AA13 AA15 AB14 BA18 BB02
BB06

4D048 AA11 AB03 AC07 BA03Y
BA04Y BA06Y BA07X BA07Y
BA23X BA23Y BA28X BA28Y
BA30X BA30Y BA31Y BA33Y
BA35X BA35Y BA36X BA36Y
BA37X BA37Y BA38X BA38Y
BA41X BA41Y BB01 EA01

4G069 AA04 AA09 AA15 BA01B
BA04A BA04B BA48A BB06A
BB06B BC16A BC16B BC31A
BC31B BC51A BC54A BC54B
BC62A BC62B BC66A BC66B
BC67A BC67B BC68A BC68B
BC70A BC70B BC71A BC72A
BC74A BC75A BC75B BD02A
BD03A BD05A BD07A BE32A
BE32C BE35B CA05 CA10
CA19 DA05 EA01X EA01Y

CLAIMS

[Claim 1] TiO₂ Photocatalyst characterized by coming to add transition metals to a particle.

[Claim 2] The photocatalyst characterized by transition metals being any one sort of the noble metals of Pt, Pd, Ru, Ir, and Rh, and Fe, nickel, Co, Cu, V and Mn in claim 1.

[Claim 3] The photocatalyst characterized by being 0.001 - 10% and being 0.01 - 30% in the case of the other transition metals of Fe, nickel, Co, Cu, V, and Mn in claim 2 when transition metals are the noble metals of Pt, Pd, Ru, Ir, and Rh.

[Claim 4] The photocatalyst characterized by the thing of the organometallic compound of Si, aluminum, Zr, P, and B for which a kind is added at least in claim 1 thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The decomposition approach of the harmful matter characterized by contacting the harmful matter in exhaust gas or a water solution to claim 1 thru/or the photocatalyst of 4, and carrying out decomposition processing of the harmful matter:

[Claim 6] The decomposition approach of the harmful matter characterized by adding ozone to disassembly of a photocatalyst in claim 5.

[Claim 7] The decomposition approach of the harmful matter characterized by being aromatic hydrocarbon and environmental hormone whenever [high condensation] in claim 5 at least at a kind of halogenated-aromatics compound list as which the above-mentioned harmful matter is chosen from dioxin, Pori halogenation biphenyls, halogenation benzens, halogenation phenols, and halogenation toluene.

[Claim 8] In claim 7 the above-mentioned dioxin Pori chlorination dibenzo-p-dioxin (PCDDs) polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and Pori - bromination - dibenzo-p-dioxin (PBDDs) - Pori - bromination - dibenzofurans (PBDFs) and Pori fluoridation dibenzo-p-dioxin (PFDDs) - The decomposition approach of the harmful matter characterized by being the Pori fluoridation dibenzofurans (PFDFs), Pori iodination dibenzo-p-dioxin (PIDDs), and the Pori iodination dibenzofurans (PIDFs).

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the decomposition approach of harmful matter of having used the photocatalyst and this photocatalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] for example, serious as what harmful matter, such as aromatic hydrocarbon and environmental hormone, may contain whenever [harmful halogenated-aromatics compound / which is represented by others, dioxin and PCBs / and high condensation] during the exhaust gas discharged from various incinerators, such as a city incinerator, an industrial waste incinerator, and a sludge incinerator, or wastewater, brings damage to the body and animals and plants, and destroys natural environment – it has social-problem-ized. [nitrogen oxides]

[0003] Since a photocatalyst can carry out oxidative degradation of the various hydrocarbons to which it stuck using light, such as ultraviolet radiation, it does not need to give energy from the outside and is one of the environment-friendly environmental protection means. Stripping control of environmental hormone matter, such as dioxin, is cried for especially in recent years, and the technique defanged by use of a photocatalyst etc. is examined variously.

[0004] However, TiO_2 of the anatase mold generally used as a present photocatalyst With 200A or more, since the particle size is large, it has not reached by the particle-size level which has a quantum size effect. For this reason, TiO_2 It is TiO_2 only by having atomized, although the attempt of atomizing, making a quantum size effect discover and raising catalytic activity was made. It re-condenses and there is a problem of making it big and rough. Consequently, even if it makes it detailed, it is not made big and rough by re-condensation etc., but development of the photocatalyst which can make the catalytic activity effectiveness discover effectively is demanded.

[0005] Furthermore, the organic substance disassembled since oxidizing power is inadequate although a photocatalyst absorbs ultraviolet radiation and water promotes oxidation of the organic substance etc. by the active oxygen and the hydroxy radical which were decomposed and generated is completely CO_2 . It cannot change even into H_2O but there is a danger of being discharged as another imperfect harmful matter.

[0006] This invention takes an example by the above-mentioned problem, and is TiO_2 . Let it be a technical problem to offer the decomposition approach of the harmful matter using the photocatalyst and it which reinforce oxidation capacity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Invention of [claim 1] which solves said technical problem is TiO_2 . It is characterized by coming to add transition metals to a particle.

[0008] Invention of [claim 2] is characterized by transition metals being any one sort of the noble metals of Pt, Pd, Ru, Ir, and Rh, and Fe, nickel, Co, Cu, V and Mn in claim 1.

[0009] In claim 2, when transition metals are the noble metals of Pt, Pd, Ru, Ir, and Rh, invention of [claim 3] is 0.001 - 10%, and, in the case of the other transition metals of Fe, nickel, Co, Cu, V, and Mn, is characterized by being 0.01 - 30%.

[0010] Invention of [claim 4] is characterized by the thing of the organometallic compound of Si, aluminum, Zr, P, and B for which a kind is added at least in claim 1 thru/or any 1 term of 3.

[0011] Invention of [claim 5] contacts the harmful matter in exhaust gas or a water solution to claim 1 thru/or the photocatalyst of 4, and is characterized by carrying out decomposition processing of

the harmful matter.

[0012] Invention of [claim 6] is characterized by adding ozone to disassembly of a photocatalyst in claim 5.

[0013] Invention of [claim 7] is characterized by being aromatic hydrocarbon and environmental hormone whenever [high condensation] in claim 5 at least at a kind of halogenated-aromatics compound list as which the above-mentioned harmful matter is chosen from dioxin, Pori halogenation biphenyls, halogenation benzens, halogenation phenols, and halogenation toluene.

[0014] Invention of [claim 8] is set to claim 5. The above-mentioned dioxin Pori chlorination dibenzo-p-dioxin (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) Pori – bromination – dibenzo-p-dioxin (PBDDs) and Pori – bromination – dibenzofurans (PBDFs) – It is characterized by being Pori fluoridation dibenzo-p-dioxin (PFDDs), the Pori fluoridation dibenzofurans (PFDFs), Pori iodination dibenzo-p-dioxin (PIDDs), and the Pori iodination dibenzofurans (PIDFs).

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although the operation gestalt of this invention is explained, this invention is not limited to this.

[0016] The photocatalyst concerning this invention is TiO_2 . It comes to support the transition metals which have oxidation ability, such as Pt, around. Thereby, the organic compound for decomposition decomposes completely and it is stable CO_2 . It found out that it was convertible for H_2O . As noble metals, in addition to Pt, the transition metals to add can mention Pd, Ru, Ir, and Rh, and can mention Fe, nickel, Co, Cu, V, Mn, etc. in addition to noble metals.

[0017] The approach of supporting microparticulate transition metals to a photocatalyst as the addition approach is good, and can mention the sinking-in approach, the vacuum evaporatio approach, the coprecipitation approach, etc. Moreover, noble metals are expensive, and since it has the engine performance in a minute amount, the approach of supporting in a colloidal state is also effective.

[0018] Moreover, the amount of support is TiO_2 of ultraviolet radiation. Extent which does not bar the absorption to a photocatalyst is good, and, in the case of noble metals, in the case of other transition metals, about 0.01 - 30% of range is specifically desirable about 0.001 to 10%.

[0019] Moreover, the matter used as a photocatalyst is TiO_2 . Although it is main, atomization (about 100A or less) is discovered as other metals of Ti by considering as the photocatalyst of the multiple oxide of the organometallic compound of Si, aluminum, Zr, P, and B which added a kind at least.

[0020] Thus, a photocatalyst function increases according to a quantum size effect, and, as for the photocatalyst which atomized, the oxidation capacity of the organic substance increases by leaps and bounds.

[0021] Here, since a hydroxy radical is formed from water using ultraviolet radiation and this hydroxy radical has highly efficient oxidation capacity, oxidative degradation of the organic compound etc. can be carried out to a photocatalyst in ordinary temperature. It is atomization TiO_2 by this invention. Since oxidation, such as Pt, increases while a photocatalyst operation will improve by leaps and bounds in order that adsorption capacity, such as the organic substance, may increase and a quantum size effect may work, since specific surface area also increases, full disassembly of harmful matter is attained, for example.

[0022] Furthermore, it is larger for effectiveness for transition metals, such as noble metals to add, to have approached the photocatalyst, and to have configured. This is for oxidation reaction of the organic substance to promote by the hydroxy radical considered as active species of a photocatalyst.

[0023] As a fixing base material of the photocatalyst concerning this invention, the glass which

penetrates ultraviolet radiation is desirable. This is for performing the ultraviolet radiation exposure to a photocatalyst efficiently. By fixing in a quartz-glass substrate etc., handling nature of the photocatalyst whose oxidizing power of this invention improved improves more.

[0024] As an approach in this case of fixing, a dipping method, a spray method, a spin coat method, etc. are desirable, for example.

[0025] The above-mentioned dipping method has a desirable titanium alkoxide as a raw material of Ti, and has a method of soaking base materials, such as glass, into a titanium alkoxide solution.

[0026] Moreover, a spray method is an approach of making a microparticulate liquefied photocatalyst raw material spraying and adhering to a base material.

[0027] In order to make thickness of a photocatalyst thin as much as possible at homogeneity lack, a spin coat method rotates a base material and disperses an excessive photocatalyst raw material slurry with a centrifugal force.

[0028] The raw material of the above-mentioned photocatalyst has the desirable liquid phase condition which used metal alkoxides (an ethyl group, a methyl group, a propyl group, BUCHI radical, etc.).

[0029] TiO_2 As a raw material, it is TiCl_4 . A solution and TiSO_4 You may be solutions, such as a solution, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ solution, and a titania sol. In addition, when it fixes, it is NH_3 to the above-mentioned solution. A solution is added and it is TiO_2 . You may make it make a base material support, after making it form.

[0030] Effectiveness discovers the photocatalyst by this invention further by using ultraviolet radiation. Moreover, oxidation capacity increases by adding ozone. Furthermore, the synergistic effect of disassembly of the harmful matter of dioxin is discovered by these concomitant use.

[0031] Here, although the harmful matter which carries out decomposition processing with the photocatalyst of this invention says harmful matter, such as aromatic hydrocarbon, whenever [harmful halogenated-aromatics compound / which is represented by others, dioxin, and PXB(s) (X expresses a halogen.) / and high condensation], if it is the harmful matter (or environmental hormone) which can be disassembled according to an oxidation catalyst operation of this invention, it will not be limited to these. [nitrogen oxides]

[0032] If it is the harmful matter (for example, environmental hormone) represented with this invention by dioxin and PCBs as an aromatic series halogen system compound which carries out decomposition processing, it will not be limited to these. Here, said dioxin is the generic names of Pori halogenation dibenzo-p-dioxin (PXDDs) and Pori halogenation dibenzofurans (PXDFs) (X shows a halogen), and it is said that minute amount generating is carried out at the time of combustion of a halogen system compound and an organic halogenated compound of a certain kind. By the number of halogens, it is from 1 halogenide to 8 halogenides, and among these especially dibenzo tetrachloride-p-dioxin (T-four CDD) is known as what has the strongest toxicity. In addition, as a harmful halogenated-aromatics compound, the various organic halogenated compounds (for example, aromatic compounds (for example, halogenation benzens, a halogenation phenol, halogenation toluene, etc.), such as a phenol and benzene, an alkyl halide compound, etc.) used as the precursor other than dioxin are contained, and it is necessary to remove out of ashes. That is, dioxin expresses halogenation dioxin, such as not only chlorination dioxin but bromination dioxin. Moreover, although PXB(s) (Pori halogenation biphenyls) are the generic names of the compound which the halogen atom added to the biphenyl partly and it has an isomer with the number of permutations of a halogen, and a permutation location In the case of PCB (polychlorinated biphenyl), 2, 6-dichloro biphenyl, When it destroys by fire, it is known as a thing with a possibility that dioxin may occur, and a 2 and 2'-dichloro biphenyl, 2 and 3, 5-TORIKURORO biphenyl, etc. need to be typical, and it is necessary for toxicity to be strong, and to

remove. in addition -- PXB(s) -- naturally -- coplanar one -- it cannot be overemphasized that PXB is also contained.

[0033] Moreover, whenever [high condensation], aromatic hydrocarbon is the generic name of a polykaryotic aromatic compound, may also contain an unit or two or more OH radicals, and is accepted as a carcinogen, and these also need to carry out decomposition removal.

[0034] Moreover, in addition to soot dust, in many production processes, the exhaust gas containing formaldehyde, benzene, or a gas-like organic compound like a phenol may occur. Since these organic compounds are also environmental pollutants and ruin their health of human being remarkably, these also need to carry out decomposition removal.

[0035] moreover, the nitrogen oxides processed by this invention -- usually -- NO and NO₂ others - - such mixture is said and it is also called NO_x. However, moreover, the unstable nitrogen oxides of the various oxidation numbers are also contained in this NO_x in many cases in addition to these. Therefore, although especially x is not limited, it is usually the value of 1-2. It becomes a nitric acid, a nitrous acid, etc. by storm sewage etc., or it is said that NO is one of the main factor matter of photochemical smog, and it is a compound harmful to the body.

[0036] By using the above-mentioned photocatalyst by this invention, whenever [nitrogen-oxides / which are the harmful matter mentioned above / , halogenated-aromatics compound, and high condensation], in contact, it can return or decompose and defanging processing of harmful matter and gas-like organic compounds, such as aromatic hydrocarbon, can be carried out. Here, whenever [halogenated-aromatics compound / , such as a precursor of the halogenated-aromatics compound in the inner exhaust gas of the above-mentioned harmful matter, and a halogenated-aromatics compound, and PXB, / and high condensation], the oxidative degradation effectiveness improves and aromatic hydrocarbon and environmental hormone are completely CO₂ about harmful matter, when oxidation capacity, such as Pt, supports high transition metals like this invention. Defanging processing is made to H₂O.

[0037] Decomposition removal of the harmful matter, such as environmental hormone under wastewater, can be carried out by forming the catalyst equipment which fixed the photocatalyst which supported transition metals, such as Pt concerning this invention, in support, such as a glass substrate, and irradiating ultraviolet rays from a black light.

[0038] Moreover, the photocatalyst of this invention cannot remain in a gaseous phase at disassembly of the harmful matter in the liquid phase, but can demonstrate an effective photocatalyst function also in disassembly of harmful organic compounds, such as dioxin in a gaseous phase.

[0039] That is, after a dust collector removes the soot dust in the exhaust gas discharged by using the photocatalyst concerning this invention from various incinerators, such as for example, a city incinerator, an industrial waste incinerator, and a sludge incinerator, decomposition removal of the harmful matter, such as aromatic hydrocarbon and environmental hormone, can be carried out whenever [nitrogen-oxides / in exhaust gas / , halogenated-aromatics compound, and high condensation].

[0040] Moreover, since the photocatalyst of this invention can decompose dioxin in ordinary temperature, it is not necessary to make processing temperature into 200-300 degrees C and an elevated temperature like the conventional oxidation catalyst. Therefore, since it decomposes in ordinary temperature, dioxin does not occur by re-composition of the precursor of dioxin, but it is because it is desirable processing temperature.

[0041] Moreover, without using a black light separately by forming the catalyst equipment which equipped opening of a chimney stack with the photocatalyst of this invention, a photocatalyst can be activated by sunlight and decomposition removal of the harmful matter in the exhaust gas

exhausted can be carried out.

[0042] Furthermore, the photocatalyst by this invention can carry out decomposition removal of the harmful matter, such as volatile gas [/ the interior of a room in a tunnel, etc.], by the photolysis from this fluorescence tubing by fixing thinly on the front face of direct fluorescence tubing.

[0043]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0044] <example 1> [adjustment of powder photocatalyst 1] titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$) 25cc – it extracts, isopropanol 25cc is dropped at a stretch, it stirs in a room temperature for 10 minutes by 400rpm, and Solution A is obtained. Moreover, 100 cc of ion exchange water and isopropanol 200cc are mixed, and Solution B is obtained. Moreover, Solution B is added to Solution A, it stirs at 60 degrees C by 400rpm for 2 hours, and the slurry solution C in which hydroxylation titanium was made to form by hydrolysis is obtained. Next, the above-mentioned slurry C is dried, baking is performed at 400 degrees C for 3 hours, and powder 1 is obtained. The chloroplatinic acid water solution was infiltrated and it was made to support with platinum 0.5% to this powder 1 using the sinking-in method. Next, 450 degrees C and 3-hour baking were performed after evaporation desiccation, and the photocatalyst powder 1 was obtained.

[0045] In manufacture of the [adjustment of powder photocatalyst 2] above-mentioned photocatalyst 1, at the time of adjustment of Solution A, four cc addition dropping of titanium isopropoxide and the silane ethoxide ($\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2$) was carried out, and it considered as Solution A. Then, it is operated like the adjustment approach of a photocatalyst 1, and they are TiO_2 and SiO_2 . After obtaining a multiple oxide, the chloroplatinic acid water solution as well as [still] a photocatalyst 1 was sunk in, and the photocatalyst powder 2 was obtained.

[0046] In the adjustment approach of the [adjustment of powder photocatalysts 3-13] above-mentioned photocatalyst 1, instead of the platinum chloride water solution, Pd, Ru, Ir, and Rh were supported 0.5%, the palladium nitrate water solution, the ruthenium chloride water solution, the iridium chloride water solution, and the rhodium chloride water solution were adjusted by the same approach as a photocatalyst 1, and the photocatalyst powder 3-6 was obtained. Moreover, in the adjustment approach of a photocatalyst 1, instead of the chloroplatinic acid water solution, Fe, nickel, Co, Cr, Cu, V, and Mn were made to support 1.5% respectively, iron nitrate, nickel nitrate, a cobalt nitrate, a chromium nitrate, a copper nitrate, oxysalt acid vanadium, and manganese nitrate were operated like the photocatalyst 1, and the photocatalyst powder 7-13 was obtained.

[0047] In the adjustment approach of the [adjustment of powder photocatalysts 14-17] above-mentioned photocatalyst 2 Instead of silane ethoxide, aluminum propoxide (aluminum3 ($\text{Al}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$)), Zirconium propoxide ($\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$), boron propoxide ($\text{B}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$), and two cc ($\text{P}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$) of phosphorus propoxide were dropped respectively, and Solution A was adjusted. Then, it is operated like a photocatalyst 2 and they are TiO_2 and aluminum 2O_3 . A multiple oxide, and TiO_2 and Zr 2O_3 A multiple oxide, and TiO_2 and B-2 O_3 A multiple oxide, and TiO_2 and P_2O_3 The multiple oxide was obtained. Infiltrated the chloroplatinic acid water solution as well as a photocatalyst 1, Pt was made to support, and the photocatalyst powder 14-17 was obtained.

[0048] Pt was infiltrated in the adjustment approach of the [adjustment of powder photocatalyst 18] above-mentioned photocatalyst 1, using colloid platinum (Pt particle size: 3nm) as a source of Pt supported to powder 1. The photocatalyst 18 was obtained after evaporation desiccation.

[0049] The powder 1 which does not support Pt was made into the comparison catalyst 1 in the adjustment approach of the [adjustment of comparison catalysts 1 and 2] above-mentioned photocatalyst 1. Moreover, the following activity evaluation trials were presented by making the

usual anatase mold TiO₂ (the Ishihara Sangyo make, "MC-50" trade name) into the comparison catalyst 2.

[0050] TiO₂ calculated with the specific surface area and the X-ray diffraction method of a photocatalyst which were acquired. The diameter of microcrystal is shown in following "table 1."

[0051] Activity evaluation of a photocatalyst was performed using the <activity evaluation test> above-mentioned photocatalysts 1-10 and the comparison catalysts 1 and 2. A test method is the liquid-phase-cracking trial of the dibenzofuran used as the simulation matter of dioxin. The dibenzofuran water solution of a raw material was adjusted by the following approaches. First, methanol 1cc was made to distribute dibenzofuran 0.06g for 3 minutes with an ultrasonic water soaping machine, and 70micro of dibenzofuran methanol solutions L was further dissolved in 250 cc of pure water. The powder photocatalyst was added in 0.5 g/L and the tank reactor was stirred by 600rpm at 30 degrees C. Ultraviolet radiation used the thing of UV output of 40W.

[0052] The outline of a testing device is shown in drawing 1. The ultraviolet ray lamp 13 from which the perimeter was protected by the protecting tube 12 in the reaction container 12 with which the testing device was formed in the constant temperature bath 11, and this reaction container as shown in drawing 1, It consists of a constant temperature bath control means 14 which controls the temperature of the above-mentioned constant temperature bath 11, and an ultraviolet ray lamp control means 15 which controls an ultraviolet ray lamp 13. The dibenzofuran water solution 16 containing a photocatalyst is thrown in in a constant temperature bath 11, and it comes to stir this dibenzofuran water solution 16 by the stirrer 17 using the stirring means 17.

[0053] Analysis analyzed the dibenzofuran solution concentration 15 minutes after an optical exposure and of 30 minutes after. Analytical method sampled the slurry after the predetermined time light exposure, and asked for dibenzofuran concentration by gas chromatography analysis using the supernatant separated with the centrifugal separation vessel. This result is shown in following "table 1."

[0054] In addition, as a result of an observation, early dibenzofuran concentration is 5.0 mg/L and, only in the UV, only (with no photocatalyst) and a photocatalyst are checking that a dibenzofuran is hardly decomposed (with no UV).

[0055] Moreover, C/C₀ [as opposed to the first stage (C₀) for dibenzofuran concentration / in / in "Table 1" / each time amount / (C)] It displayed.

[0056] Furthermore, by analyzing the byproduction organic substance, the dibenzofuran decomposed, it changed into other organic substance, and the degree of the imperfect acid number was expressed as the following formulas.

Rate (%) of byproduction =(amount of dibenzofurans in which other organic substance carried out amount of byproductions / decomposition removal) x100[0057]

[Table 1]

[0058] From the result of "Table 1", it has checked that the photocatalyst by this invention demonstrated the highly efficient photocatalyst function which does not almost have the byproduction organic substance according to the effectiveness of the added transition metals.

[0059]

[Effect of the Invention] According to [as explained above] "claim 1] of this invention, it is TiO₂. Since it comes to add transition metals to a particle, oxidation capacity improves and full disassembly of harmful matter is attained. Consequently, decomposition in the ordinary temperature of environmental hormone, such as dioxin, is attained.

[0060] In claim 1, since transition metals are any one sort of the noble metals of Pt, Pd, Ru, Ir, and

Rh, and Fe, nickel, Co, Cu, V and Mn, oxidation capacity becomes still more remarkable and full disassembly of harmful matter of invention of [claim 2] is attained.

[0061] In claim 2, when transition metals are the noble metals of Pt, Pd, Ru, Ir, and Rh, invention of [claim 3] is 0.001 - 10%, since it is 0.01 - 30% in the case of the other transition metals of Fe, nickel, Co, Cu, V, and Mn, oxidation capacity becomes still more remarkable and full disassembly of harmful matter of it is attained.

[0062] In claim 1 thru/or any 1 term of 3, since a kind is added at least, invention of [claim 4] serves as a photocatalyst of the organometallic compound of Si, aluminum, Zr, P, and B which atomized, the quantum effectiveness is discovered and full disassembly of harmful matter of it is attained.

[0063] Since invention of [claim 5] contacts the harmful matter in exhaust gas or a water solution to claim 1 thru/or the photocatalyst of 4 and carries out decomposition processing of the harmful matter, it can disassemble environmental hormone etc.

[0064] Since invention of [claim 6] adds ozone to disassembly of a photocatalyst in claim 5, the oxidation capacity by ozone increases and the synergistic effect of disassembly of the harmful matter of dioxin is discovered by these concomitant use.

[0065] According to invention of [claim 5], decomposition processing of the harmful matter, such as aromatic hydrocarbon and environmental hormone, can be carried out whenever [high condensation] at a kind of halogenated-aromatics [at least] compound list chosen from dioxin, Pori halogenation biphenyls, halogenation benzens, halogenation phenols, and halogenation toluene.

[0066] According to invention of [claim 6], Pori chlorination dibenzo-p-dioxin (PCDDs) polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and Pori - bromination - dibenzo-p-dioxin (PBDDs) - Pori - bromination - dibenzofurans (PBDFs) and Pori fluoridation dibenzo-p-dioxin (PFDDs) - Decomposition processing of the dioxin, such as the Pori fluoridation dibenzofurans (PFDFs), Pori iodination dibenzo-p-dioxin (PIDDs), and the Pori iodination dibenzofurans (PIDFs), can be carried out.